

(1)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-342464

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

C08L 71/02

C08K 5/13

(21)Application number : 2002-154154

(71)Applicant : SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.2002

(72)Inventor : HAMAMOTO SHIGEO  
FUJIMOTO NOBUTAKA

## (54) METHOD FOR STABILIZING ALKYLENE OXIDE POLYMER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for stabilizing an alkylene oxide polymer whereby the decrease in molecular weight of or the coloration of an alkylene oxide polymer is prevented in a long-time storage.

SOLUTION: In this method for stabilizing an alkylene oxide polymer, an antioxidant is added to the polymer and then the polymer is stored in an atmosphere with an oxygen concentration  $\leq$  50,000 ppm. Preferably, the number average molecular weight of the polymer is 10,000 or higher. Further preferably, the polymer is polyethylene oxide or an ethylene oxide/propylene oxide copolymer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-342464

(P2003-342464A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-154154 (P2002-154154)

(22) 出願日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(72) 発明者 濱本 茂生

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精  
化株式会社機能樹脂研究所内

(72) 発明者 藤本 信貴

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精  
化株式会社機能樹脂研究所内

F ターム (参考) 4J002 CH021 EJ026 EJ066 FD076

(54) 【発明の名称】 アルキレンオキシド重合体の安定化方法

(57) 【要約】

【課題】 長期間の貯蔵において、アルキレンオキシド重合体の分子量の低下や着色を抑制することができるアルキレンオキシド重合体の安定化方法を提供する。

【解決手段】 アルキレンオキシド重合体に酸化防止剤を添加すると共に、酸素濃度50000ppm以下の雰囲気下に保持することを特徴とするアルキレンオキシド重合体の安定化方法。ここで、アルキレンオキシド重合体の数平均分子量が、1万以上であることが好ましい。また、アルキレンオキシド重合体が、ポリエチレンオキシドまたはエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】アルキレンオキシド重合体に酸化防止剤を添加すると共に、酸素濃度 50000ppm 以下の雰囲気下に保持することを特徴とするアルキレンオキシド重合体の安定化方法。

【請求項 2】アルキレンオキシド重合体の数平均分子量が、1 万以上である請求項 1 に記載のアルキレンオキシド重合体の安定化方法。

【請求項 3】アルキレンオキシド重合体が、ポリエチレンオキシドまたはエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体である請求項 1 または 2 に記載のアルキレンオキシド重合体の安定化方法。

【請求項 4】酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤である請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載のアルキレンオキシド重合体の安定化方法。

【請求項 5】酸化防止剤の添加量が、アルキレンオキシド重合体 100 重量部に対して 0.01~50 重量部である請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載のアルキレンオキシド重合体の安定化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルキレンオキシド重合体の安定化方法に関する。さらに詳しくは、長期間の貯蔵において、アルキレンオキシド重合体の分子量の低下や着色を抑制することができるアルキレンオキシド重合体の安定化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリアルキレンオキシドやアルキレンオキシド共重合体等のアルキレンオキシド重合体は、分散作用、凝集作用、増粘作用等に優れているため、抄紙用分散剤、樹脂改質剤、バインダー、凝集剤、洗剤、食品、パーソナルケア商品、衛生材料、化粧品、医薬品および医薬部外品等の広範な用途に使用されている。

【0003】例えば、エチレンオキシド重合体を抄紙用分散剤として使用する場合、数平均分子量が低いと、水溶液の粘度が低く、多量に使用する必要があり経済的でないばかりでなく、得られる紙の地合が悪くなる等の問題がある。

【0004】したがって、アルキレンオキシド重合体は、数平均分子量の高いものが要望されている。しかしながら、数平均分子量の高いアルキレンオキシド重合体は貯蔵安定性が悪く、貯蔵中に分子量が低下しやすい。分子量が低下したアルキレンオキシド重合体を溶解して得られる水溶液の粘度は低く、場合によっては使用が不可能となるといった問題がある。このような問題は、貯蔵期間が長いほど、貯蔵温度が高いほど著しく、また、数平均分子量が大きなアルキレンオキシド重合体ほどおこりやすい。さらに、分子量が低下するのに伴いアルキレンオキシド重合体が着色するといった問題もある。このような分子量の低下は、主に、アルキレンオキシド重

合体と接触する気相中の酸素によるアルキレンオキシド重合体の主鎖の酸化分解によると考えられている。

【0005】従来より、貯蔵中における分子量の低下を防止するため、アルキレンオキシド重合体に酸化防止剤等を安定剤として添加する方法が知られている。例えば、没食子酸 *n*-プロピルを添加する方法（特公昭 34-10783 号公報）、*N*-ニトロソジフェニルアミンを添加する方法（特公昭 35-1834 号公報）、第三ブチルヒドロキノンを添加する方法（特公昭 57-50822 号公報）、脂肪族多価アルコールを添加する方法（特開平 7-258533 号公報）等が知られている。しかしながら、これらの酸化防止剤等を安定剤として添加する方法は、分子量の低下防止効果が充分でなかったり、酸化防止剤自身が酸化されて着色するといった問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、長期間の貯蔵において、アルキレンオキシド重合体の分子量の低下や着色を抑制することができるアルキレンオキシド重合体の安定化方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アルキレンオキシド重合体に酸化防止剤を添加すると共に、酸素濃度が特定濃度以下の雰囲気下に保持することにより、長期間の貯蔵において、アルキレンオキシド重合体の分子量の低下や着色を抑制することができることを見出し本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、アルキレンオキシド重合体に酸化防止剤を添加すると共に、酸素濃度 50000ppm 以下の雰囲気下に保持することを特徴とするアルキレンオキシド重合体の安定化方法に関する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるアルキレンオキシド重合体としては、例えば、エチレンオキシドを 1 成分として含むものを挙げることができ、エチレンオキシド単独重合体であるポリエチレンオキシド；エチレンオキシドと他のアルキレンオキシドとの共重合体等が挙げられる。前記他のアルキレンオキシドとしては、例えば、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシブタン、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、トリフルオロメチルエチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシドール、グリシジルアクリレート、ブタジエンモノオキシドおよびブタジエンジオキシド等が挙げられる。

【0010】これらの中でも、製造が容易で、有用な重合体を得られる観点から、ポリエチレンオキシドまたはエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体が好適

に用いられる。ここで、前記共重合体中のエチレンオキシドの共重合比は、特に限定されず、通常、70モル%以上であることが望ましい。

【0011】アルキレンオキシド重合体の数平均分子量は、特に制限されないが、1万以上、好ましくは1万~2000万、より好ましくは5万~1500万、さらに好ましくは10万~1400万であることが望ましい。アルキレンオキシド重合体の数平均分子量が1万未満の場合、アルキレンオキシド重合体を溶解して得られる水溶液の粘度が低くなるおそれがある。

【0012】アルキレンオキシド重合体の製造方法としては、特に制限がなく、公知の方法を利用することができる。例えば、アルカリまたは金属触媒の存在下に、エチレンオキシドを重合させるか、あるいはエチレンオキシドと他のアルキレンオキシドとを共重合して製造することができる。

【0013】本発明で用いられる酸化防止剤としては、特に制限されないが、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、有機硫黄系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤等が挙げられる。

【0014】フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン等が挙げられる。

【0015】アミン系酸化防止剤の具体例としては、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、ジフェニルアミン、p-ヒドロキシフェニル- $\beta$ -ナフチルアミン等が挙げられる。

【0016】有機硫黄系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-

メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0017】リン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト等が挙げられる。

【0018】これら酸化防止剤の中でも、安価で入手しやすい観点からフェノール系酸化防止剤、とりわけ2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールが好適に用いられる。

10 【0019】酸化防止剤の添加量は、アルキレンオキシド重合体100重量部に対して0.01~50重量部、好ましくは0.05~20重量部であることが望ましい。酸化防止剤の添加量が0.01重量部未満の場合、アルキレンオキシド重合体の分子量の低下を防止する効果が充分でなくなるおそれがある。また、酸化防止剤の添加量が50重量部を超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

20 【0020】アルキレンオキシド重合体に酸化防止剤を添加する方法としては、例えば、アルキレンオキシド重合体と酸化防止剤とを粉体混合する方法、アルキレンオキシド重合体にあらかじめ適当な溶媒に溶解させた酸化防止剤を添加して混合した後、乾燥して溶媒を除去する方法等が挙げられる。

【0021】本発明の安定化方法は、アルキレンオキシド重合体に酸化防止剤を添加し、酸素濃度が50000ppm以下、好ましくは10000ppm以下、より好ましくは1000ppm以下の雰囲気下に保持する点に最大の特徴を有する。酸素濃度が低ければ低いほど、より効果的にアルキレンオキシド重合体の安定性を向上させることができる。酸素濃度が50000ppmを超える場合、長期間の貯蔵において、アルキレンオキシド重合体の分子量の低下や着色が起こる。

30 【0022】本発明において、アルキレンオキシド重合体を保持する際の雰囲気中の酸素濃度を50000ppm以下に低減させる方法としては、例えば、アルキレンオキシド重合体を保持する雰囲気を酸素を含まない不活性ガスで置換する方法、予め所定の酸素濃度に調整された不活性ガスで置換する方法等が挙げられる。具体的には、密閉可能な容器に、アルキレンオキシド重合体を入れ、前記方法により容器内の雰囲気を所望の酸素濃度に調整し密閉する。密閉可能な容器としては、その材質や形状に特に制限はないが、不活性ガスの吸収、流出が起こりにくいように気密性の高い容器が好ましい。具体的には、容器の材質としては、例えば、ガラス、金属、各種プラスチック類等が挙げられ、容器の形状としては、例えば、ボトル、缶、袋等が挙げられる。

40 【0023】前記不活性ガスとしては、例えば、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガス等が挙げられる。これらの中でも、安価で入手しやすい観点から窒素ガスが好適に用いられる。

【0024】なお、本発明においては、必要に応じてさらに、熱安定剤、紫外線吸収剤等を添加することもできる。

#### 【0025】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0026】実施例1

数平均分子量が500万のエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体（エチレンオキシド含量80モル%）100gと2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.1gとを混合した。得られた混合物を10cm×15cmのPET（ポリエチレンテレフタレート）袋に入れ、袋内の雰囲気を予め酸素濃度が40ppmに調整された窒素ガスで十分に置換した。その後、ヒートシールして密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0027】実施例2

実施例1において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの量を0.1gから1gに変更した以外は、実施例1と同様にして、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体をPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0028】実施例3

実施例1において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの量を0.1gから10gに変更した以外は、実施例1と同様にして、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体をPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0029】実施例4

数平均分子量が1000万のポリエチレンオキシド100gと2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.1gとを混合した。得られた混合物を10cm×15cmのPET（ポリエチレンテレフタレート）袋に入れ、袋内の雰囲気を予め酸素濃度が8000ppmに調整された窒素ガスで十分に置換した。その後、ヒートシールして密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0030】実施例5

実施例4において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの量を0.1gから1gに変更した以外は、実施例4と同様にして、ポリエチレンオキシドをPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0031】実施例6

実施例4において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの量を0.1gから10gに変更した以外は、実施例4と同様にして、ポリエチレンオキシドをPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0032】実施例7

実施例5において、酸素濃度が800ppmに調整された窒素ガスを用いた以外は、実施例5と同様にして、ポリエチレンオキシドをPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

ルを得た。

#### 【0033】実施例8

実施例5において、酸素濃度が20000ppmに調整された窒素ガスを用いた以外は、実施例5と同様にして、ポリエチレンオキシドをPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0034】実施例9

実施例5において、酸素濃度が45000ppmに調整された窒素ガスを用いた以外は、実施例5と同様にして、ポリエチレンオキシドをPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0035】比較例1

実施例1において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを用いないこと以外は、実施例1と同様にして、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体をPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0036】比較例2

実施例1において、酸素濃度が60000ppmに調整された窒素ガスを用いた以外は、実施例1と同様にして、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体をPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0037】比較例3

実施例4において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを用いないこと以外は、実施例4と同様にして、ポリエチレンオキシドをPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0038】比較例4

実施例4において、酸素濃度が60000ppmに調整された窒素ガスを用いた以外は、実施例4と同様にして、ポリエチレンオキシドをPET袋内に密閉し、評価サンプルを得た。

#### 【0039】評価

実施例および比較例で得られた評価サンプルを40℃で所定の期間貯蔵し、分子量の低下の尺度として、所定の経時日数における水溶液の粘度を測定した。具体的には、貯蔵期間50日後および200日後に取り出し、攪拌周速1m/秒の条件下でアルキレンオキシド重合体の濃度が0.5重量%となるようにイオン交換水に溶解して、0.5重量%水溶液を調製した。得られた水溶液の25℃における粘度(mPa・s)を、B型回転粘度計（ロータNo. 2、回転数12rpm）により測定した。また、得られた粘度から0日の粘度を100(%)として、貯蔵期間経過後の相対粘度(%)を算出した。通常、相対粘度が80%以上であれば、分子量の低下が抑制されていると判断できる。結果を表1に示した。一方、アルキレンオキシド重合体の着色の有無を目視で観察した。結果を表2に示した。

#### 【0040】

#### 【表1】

	酸濃度 (ppm)	酸化防止剤 (重量部)	粘度 (mPa・s)			相対粘度 (%)		
			0日	50日	200日	0日	50日	200日
実施例1	40	0.1	20	20	20	100	100	100
実施例2	40	1	20	20	20	100	100	100
実施例3	40	10	20	20	20	100	100	100
実施例4	8000	0.1	800	770	720	100	96	90
実施例5	8000	1	830	810	770	100	98	93
実施例6	8000	10	850	840	800	100	99	94
実施例7	800	1	930	920	800	100	99	96
実施例8	20000	1	830	800	750	100	96	90
実施例9	45000	1	830	750	700	100	90	84
比較例1	40	0	20	13	5	100	65	25
比較例2	60000	0.1	20	11	4	100	56	20
比較例3	8000	0	800	480	160	100	60	20
比較例4	60000	0.1	800	400	120	100	50	15

【0041】

【表2】

	酸濃度 (ppm)	酸化防止剤 (重量部)	着色の有無		
			0日	50日	200日
実施例1	40	0.1	なし	なし	なし
実施例2	40	1	なし	なし	なし
実施例3	40	10	なし	なし	なし
実施例4	8000	0.1	なし	なし	なし
実施例5	8000	1	なし	なし	なし
実施例6	8000	10	なし	なし	なし
実施例7	800	1	なし	なし	なし
実施例8	20000	1	なし	なし	なし
実施例9	45000	1	なし	なし	なし
比較例1	40	0	なし	あり	あり
比較例2	60000	0.1	なし	なし	あり
比較例3	8000	0	なし	あり	あり
比較例4	60000	0.1	なし	なし	あり

【0042】表1および表2の結果より、実施例1～9のアルキレンオキシド重合体は、粘度の低下が少なく、着色も認められないことから、分子量の低下が少ないことがわかる。

\* 【0043】

【発明の効果】本発明によると、長期間の貯蔵において、アルキレンオキシド重合体の分子量の低下や着色を抑制することができる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**